

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-172995

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

C30B 29/22  
 C01G 1/00  
 C01G 3/00  
 C01G 29/00  
 C30B 13/02  
 H01B 12/00  
 H01B 13/00

(21)Application number : 06-277299

(71)Applicant : KOJIMA HIRONAO  
SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 11.11.1994

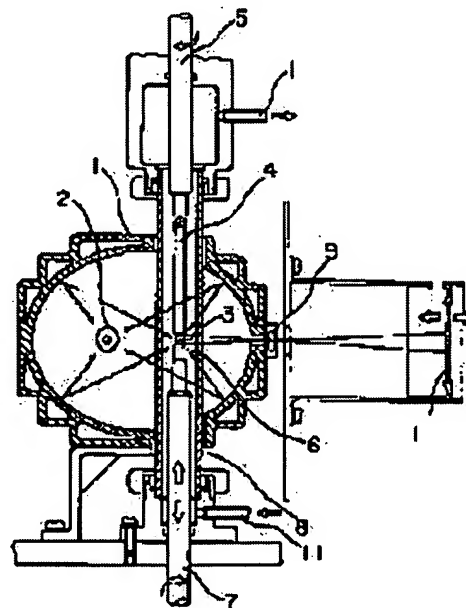
(72)Inventor : KOJIMA HIRONAO  
TANAKA ISAO

## (54) SINGLE CRYSTAL OF SUPERCONDUCTING OXIDE AND METHOD FOR USING THE SAME

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a large sized single crystal having superconductivity as a single crystal having a decided crystal orientation by growing a specific single crystal of a superconducting oxide of a tetragonal system in the direction of axis (a).

CONSTITUTION: A sintered raw material rod 4 hung from an upper revolving shaft 5 is placed on the upper part of a solvent 3 and a seed crystal 6 supported on a lower revolving shaft 7 is laid at the lower part of the solvent. The circumference of the solvent 3 is covered with a transparent quartz tube 8 and screened from the outer air. A gas is introduced from an atmospheric gas inlet 11 into the transparent quartz tube 8, infrared light from an infrared lamp 2 is reflected by a double ellipsoidal rotary mirror 1a plated with gold and the solvent 3 is heated by the reflected infrared light to grow an reflected La-Sr-Cu-O-based, Nd-Ce-Cu-O-based, Y-Ba-Cu-O-based or Bi-Ca-Ba-O-based crystal of a tetragonal system in the direction of axis (a).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 14.05.1997

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of]

rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172995

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/22	5 0 1 Z	8216-4G		
C 0 1 G 1/00	S			
3/00	Z A A			
29/00	Z A A			
C 3 0 B 13/02	Z A A			

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-277299  
(62) 分割の表示 特願平1-326039の分割  
(22) 出願日 平成1年(1989)12月18日

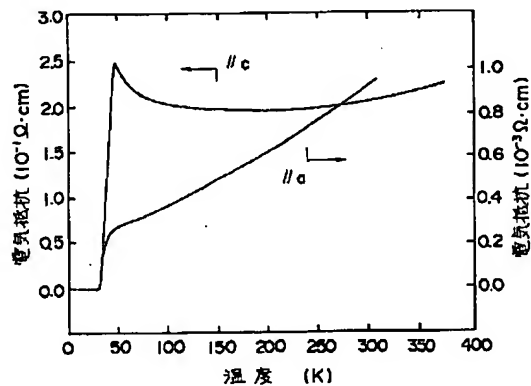
(71) 出願人 594186278  
兒嶋 弘直  
山梨県中巨摩郡数島町牛匂2350-6  
(71) 出願人 000002369  
セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
(72) 発明者 兒嶋 弘直  
山梨県中巨摩郡数島町牛匂2350-6  
(72) 発明者 田中 功  
山梨県甲府市屋形一丁目3-2 松土方  
(74) 代理人 弁理士 佐々木 宗治 (外2名)

(54) 【発明の名称】 超伝導酸化物の単結晶及びその使用方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶方位の確定した超伝導酸化物の単結晶を得ること、及びその使用方法を提供する。

【構成】 La-Sr-Cu-O系、Nd-Ce-Cu-O系、Y-Ce-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系又はBi-Ca-Ba-O系等の結晶であって、結晶が正方晶系で、かつ結晶の成長方向がa軸である超伝導酸化物の単結晶、さらに、この単結晶のc軸方向に電流を流す使用方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{La-Sr-Cu-O}$ 系、 $\text{Nd-Ce-Cu-O}$ 系、 $\text{Y-Ba-Cu-O}$ 系又は $\text{Bi-Ca-Ba-O}$ 系の結晶であって、前記結晶が正方晶系であり、かつ前記結晶の成長方向が $a$ 軸であることを特徴とする超伝導酸化物の単結晶。

【請求項2】  $\text{La-Sr-Cu-O}$ 系、 $\text{Nd-Ce-Cu-O}$ 系、 $\text{Y-Ba-Cu-O}$ 系又は $\text{Bi-Ca-Ba-O}$ 系の結晶の内の正方晶系の超伝導酸化物の単結晶の $c$ 軸方向に電流を流すことを特徴とする超伝導酸化物の単結晶の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高温に臨界温度を持つ超伝導酸化物、特に $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{A: Sr, Ba}$ )、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 等の単結晶及びその使用方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】1986年、J. G. Bednorz と K. A. Müller 両博士によって金属酸化物でも高温で超伝導性を示すことが発見されて以来、世界中で数多くの超伝導酸化物の研究が行われてきた。ある種の酸化物例えば $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{A: Sr, Ba}$ )、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 等は電子の状態密度が極めて低いにもかかわらず、従来の金属系超伝導物質よりも高い臨界温度で超伝導性を示すことが知られている。

【0003】これらの酸化物に関する多くの研究は、主に焼結物質や薄膜を取り扱っており、結晶構造、化学組成と臨界温度との関係については、かなり詳細な研究が行われている。しかし、これらの酸化物超伝導物質の超伝導機構については、まだ確定された原理は見出されていない。現在までに報告されている酸化物超伝導物質は、ほとんどがペロブスカイト格子を基本構造としており、金属或いは合金超伝導物質と異なり、立方晶ではなく正方晶或いは斜方晶に属している。そのため、多結晶体の集合である焼結物質からの物性からでは異方性の情

報が得られず、薄膜では厚み方向の情報を得るのが難しく、超伝導発現の機構の構築が難しいと思われる。

【0004】酸化物の磁気的及び電気的性質の異方性等の物性を厳密に測定し、異方性の情報を得て、その超伝導性を解明するには、良質で大型の単結晶が必要とされ、このためにも良質で大型結晶の育成が望まれている。現在まで、育成されたと報告されている酸化物の高温超伝導物質の単結晶は、 $\text{La-Sr-Cu-O}$ 系、 $\text{Nd-Ce-Cu-O}$ 系、 $\text{Y-Ba-Cu-O}$ 系及び $\text{Bi-Ca-Ba-O}$ 系等である。これらの物質のほとんどが分解溶融化合物であると考えられるので、単結晶を育成するのに、一般の酸化物単結晶に用いられている引上げ法、ブリッジマン法など溶融固化という方法は適用できない。主に用いられている方法は、フラックス法及びフラックス法を工夫したトップシード法であり、Bi系単結晶については、竹川らによって浮游帯域法 (floating zone method) を用いての試みが、J. Cryst. Growth, 92 (1988) p. 687 に報告されている。また、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  と  $\text{CuO}$  の共晶組成のものについても、後述する表1に示すように、L. Trouilleux, G. Dhaleanne and A. Revcolevschi: Cryst. Growth, 91 (1988) p. 268 に報告されている。

【0005】フラックス法で用いられている溶媒は、多くの場合、 $\text{CuO}$  でセルフフラックスと呼ばれているものであり、結晶育成後、フラックスと生成結晶の分離を機械的に行っており、溶媒と育成結晶の分離が難しい。しかしランタン系の $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  の例では、フラックス中で成長し、るつぼの底に沈んだ結晶をすくいあげ、溶媒との分離を試みている。いずれの場合でも、フラックス法により育成された結晶の大きさは、余り大きくなく、大きいものではフラックスの含有がみられる。また $c$ 軸方向に薄い板状結晶が一般的に育成されている。

【0006】ランタン系単結晶について、現在まで報告されている育成結晶の大きさ、用いられた溶媒及び育成方法、臨界温度等を表1に示す、

## 【0007】

【表1】

La<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (A: Sr, Ba) 単結晶育成の例

方 法	溶 媒	結晶の大きさ	T (c) (K)	ΔTc (K)
フラックス法				
Ref. 1	CuO	8×8×2	30	26.2
Ref. 2		25×20×5	25	13
Ref. 3	PbO	0.14×0.14×0.009	8.5-9.0	ブロード
Ref. 4	CuO	17×14×1	N.D.	
Ref. 5	CuO	4×7×0.1	13.4	
Ref. 6	CuO	2×1×0.2	26	
トップシード法				
Ref. 7	CuO	18mmφ, 4mm長さ	N.D.	
Ref. 8	CuO, Li <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> or Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25×25×5	< 4	
Ref. 9	CuO	8×8×12	< 5	
浮遊帯域法				
Ref. 10	eutectic	7mmφ, 数cm長さ	35	

Ref. 1: Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, N. Oda and T. Murakami: J. Cryst. Growth, 85 (1987) 581.  
 Ref. 2: S. Shamoto: Solid State Commun., 66 (1988) 1151.  
 Ref. 3: H. H. Wang, U. Geiser, R. J. Thorn, K. D. Carlson, M. A. Beno, M. R. Monaghan, T. J. Allen, R. B. Proksch, D. L. Stupka, V. K. Kvok, G. W. Crabtree and J. M. Williams: Inorganic Chem. 26 (1987) 1190.  
 Ref. 4: K. Oka and H. Unoki: Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1590.  
 Ref. 5: U. Kaybe, H. Hasegawa, T. Aita and T. Ishiba: Jpn. J. Phys., 28 Supplement-3 (1987) 1195.  
 Ref. 6: A. B. Bykov, L. N. Demjanets, N. D. Zakharov, B. Y. Kotyuzhanskii, I. N. Makarenko, O. K. Melnikov, V. M. Molchanov, L. A. Prozorova and L. V. Svistunov: Pisma. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 46 (1987) 19.  
 Ref. 7: P. L. Picone, H. P. Janssen and D. R. Gabbe: J. Cryst. Growth, 85 (1987) 578.  
 Ref. 8: A. B. Bykov, L. N. Demjanets, I. P. Zibron, G. V. Kanunnikov, O. K. Melnikov and S. M. Stishov: J. Cryst. Growth, 91 (1988) 302.  
 Ref. 9: L. Trouilleux, G. Dhalenne and A. Revcolevschi: J. Cryst. Growth, 91 (1988) 288.

表1から、育成された結晶は前述のように、ほとんどが板状結晶であることが分かる。トップシード法で育成された結晶の大きさは、25×25×5mmと比較的に大きい、臨界温度が非常に低い。固溶しているSr(Ba)が原料組成より少ないためではないかと考えられる。また表1の最後に示してある浮遊帯域法による例では、結晶も大きくて、臨界温度も他の方法よりも高めであるが、原料組成がCuOとの共晶組成であり、育成された結晶もCuOを含む共晶物であり、単一相の結晶とはいえない。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来の超伝導酸化物の結晶の大きさは余り大きくなく、大きいものではフラックスの含有がみられる。また、c軸方向に薄い板状結晶であるので、酸化物の磁気的及び電気的性質の異方性等の物性を厳密に測定することによって、異方性の情報を得るのが難しく、超伝導発現の機構の構築に対して寄与することが難しいという問題があった。

【0009】本発明は上述のような問題点を解決するためになされたもので、酸化物の超伝導性の解明に役立て得るような良質で、結晶方位の確定した単結晶で超伝導性を有する大形結晶の酸化物単結晶を得ることと、この単結晶のc軸方向に電流を流す使用方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る超伝導酸化物の単結晶は、La-Sr-Cu-O系、Nd-Ce-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系又はBi-Ca-B

a-O系の結晶であって、結晶が正方晶系であり、かつ結晶の成長方向がa軸であることを特徴とするものである。

【0011】また、本発明に係る超伝導酸化物の単結晶の使用方法は、La-Sr-Cu-O系、Nd-Ce-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系又はBi-Ca-Ba-O系の結晶の内の正方晶系の超伝導酸化物の単結晶のc軸方向に電流を流すことを特徴とするものである。

#### 【0012】

【作用】本発明の超伝導酸化物の単結晶は、結晶が正方晶系であり、かつ結晶の成長方向がa軸であるようなLa-Sr-Cu-O系、Nd-Ce-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系又はBi-Ca-Ba-O系の結晶であり、この超伝導酸化物の単結晶のc軸方向に電流を流すことによって良好な超伝導特性が得られる。そして、この大形単結晶は、溶媒移動浮遊帯域法: Traveling Solvent Floating Zone Method (TSFZ法という)により、大形育成されるものである。このTSFZ法については、G. A. Wolff: "CRYSTAL GROWTH Theory and Techniques pp194-230" G. H. L. Goodman Ed, (Plenum, 1974)に詳述されている。このTSFZ法は一般的には分解溶融化合物及び固溶体単結晶に適用されている。例えば、図12の(a)に示すような状態図が化合物ABについて明らかになっていると、この化合物は温度T<sub>d</sub>で分解し、固相のAとpの液相組成になる。従って、この化合物の単結晶を育成するとすれ

ば、温度 $T_1$ 以下の温度で育成しなければならない。

【0013】温度 $T_1$ 以下では、固体ABは共晶温度までの液相線上の組成の液相と平衡にある。この点を利用したのがTSFZ法である。すなわち、固体ABと平衡にあるsの組成物を、図12の(b)に示したように、原料焼結棒と種結晶との間にサンドイッチ状にはさみ、このsの組成物をまず熔融させ、原料焼結棒と種結晶に融合させる。その後全体をゆっくり下げていくと、種結晶上に組成ABが析出し始める。これが定常的になれば原料の組成ABが溶解し、種結晶上に組成ABが析出し、組成ABの単結晶が育成できるようになる。つまりTSFZ法は、溶媒を用いて、原料を溶媒中に溶解させ、溶媒から所定のものを析出させるものである。一方、徐冷浮游帯域溶融法(Slow Cooling Floating Zone Method; SCFZ法という)は状態図作成に利用するが、このSCFZ法は、ある組成のものを熔融し、その熔融帯を冷却しながら切り離していくと、融点の高いものから順次に固まってくるので、後でそれを分析すると、どの相が最初に出て、次には何がということで状態図を作ることができる。

【0014】本発明による超伝導酸化物の単結晶は、前記のTSFZ法を利用して形成したものである。そして、このTSFZ法による単結晶の育成に当たって用いる加熱炉は、赤外線集中加熱炉、特に後述の実施例の図1及び図2に示すような単楕円型或いは双楕円型の回転楕円面鏡を備えた赤外線集中加熱炉を使用するのが望ましい。そして、本発明者等は、図13に示す $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ 系の状態図より、固溶させた場合、SrはLaの所に置換すると考えると、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の結晶の育成は、 $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ 系状態図を参考にすればよいことを知見した。例えば、図14は $\text{LaO}_{1.5}$ - $\text{CuO}$ 系状態図である。

【0015】ここで、本発明に当たっての予備実験的な検討結果についてのべる。まず、 $\text{La}_2\text{O}_3$  80mol%、 $\text{CuO}$  20mol%の組成物を0.1MPaの酸素雰囲気中で溶解させて、熔融生成物を同定してみた。その結果は $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{La}_2\text{O}_3$ の混合物が生成していた。状態図からはこの組成では $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{CuO}$ の混合物が生成する筈であるが、 $\text{CuO}$ が蒸発し組成が $\text{La}_2\text{O}_3$ 側へずれたために、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の生成が認められたものと思われる。そこで、 $\text{CuO}$ の蒸発を防ぐ目的をもって、酸素ガス圧を0.2MPaにした所、熔融生成物は $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{CuO}$ の混合物であることが確認された。このことから、単結晶育成に当たって、育成時の酸素ガス雰囲気圧を0.2MPa以上に加圧すると良好な単結晶が生成されることが知見された。

【0016】酸素ガスを0.2MPa以上に加圧したときの蒸発は0.1MPaの時よりかなり抑えられ、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{CuO}$ が生成していることが実験により明

らかになった。この結果から、本発明では赤外線集中加熱炉を用いて、炉内の雰囲気圧を0.15MPa以上好ましくは0.2~0.25MPaの加圧酸素雰囲気中で結晶育成を行うようにした。但し、長時間にわたって結晶育成を行うと、 $\text{CuO}$ が蒸発してシャフトや石英管に付着する。育成速度は0.5~3mm/hが好ましい。育成温度は、1100℃未満では溶融が不十分であり、1300℃を越えると他の相が析出するようになるので、1100~1300℃が好ましい。

10 【0017】以上の実験結果から本発明では、 $\text{La-Sr-Cu-O}$ 系、 $\text{Nd-CeCu-O}$ 系、 $\text{Y-Ba-Cu-O}$ 系又は $\text{Bi-Ca-Ba-O}$ 系の結晶の育成条件を、

酸素圧：0.15MPa以上

育成温度：1100~1300℃

育成速度：0.3~3mm/h

とした。以上の形成条件により、本発明の超伝導酸化物の単結晶は、直径5mm以上、長さ40mm以上のものが得られ、得られた単結晶を用いてこれら超伝導酸化物の物性を調査研究することが可能となった。以下、実施例に基づいてより詳細に説明する。

【0018】

【実施例】図1及び図2は本発明の超伝導酸化物単結晶の製造に使用するそれぞれ単楕円型及び双楕円型の回転楕円面鏡を有する赤外線集中加熱炉の説明図である。両図において、1は単楕円回転面鏡、1aは双楕円回転面鏡、2は赤外線ランプ（ハロゲンランプ又はキセノンランプ）、3は溶媒、4は焼結原料棒、5は上部回転軸、6は種結晶、7は下部回転軸、8は透明石英管、9はレンズ、10はスクリーン、11は雰囲気ガス入口、12は雰囲気ガス出口である。

30 【0019】ここで、図2を参照しながら、本発明による結晶成長の一実施例を説明する。双楕円回転面鏡1aは、赤外線を効率よく反射させると共に耐久性を持たせるために金めっきを施してあり、双楕円回転面鏡1aの外側焦点の加熱光源として、1.5kWのハロゲンランプ又はキセノンランプからなる赤外線ランプ2が配置され、これから発した赤外線は中心部の他の焦点位置に集光する。この焦点位置には溶媒3が配置されていて、集光された赤外線により加熱される。温度調整は赤外線ランプ2の電圧の昇降により0℃~2150℃に調整可能である。

50 【0020】溶媒3の上部には焼結原料棒4が上部回転軸5に吊り下げられている。また、溶媒3の下部には種結晶6が下部回転軸7に支えられ、上部回転軸5及び下部回転軸7は同時に移動させることができ、さらに上部回転軸5を移動させて上下回転軸の間隔を自由に調整でき、各回転軸は夫々回転できるようになっている。そして、透明石英管8により、これら溶媒3の周辺は外気から遮断されているので、雰囲気及びその圧力を変えるこ

とができる。雰囲気ガス入口11より例えば酸素を封入し、酸素圧を印加することができる。また、レンズ9により、溶融帯域の状況がスクリーン10上に写し出されるので、結晶の溶融状況を観察しながら成長させることができる。その外、双楕円回転面鏡1a内に圧縮空気を吹き込んで加熱源のランプを冷却したり、楕円面鏡の過熱防止のため、また回転軸の保持部は溶融帯域の伝導熱や対流熱を防止するために、水冷するようになっている。以下、図2の装置を用いて単結晶を育成した実施例についてのべる。

【0021】[実施例1] 出発原料として、純度99.9%の $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、及び $\text{CuO}$ （いずれもフルウチ化学製：純度99.9%）を用い、これらの試薬を $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ （ $x=0.15$ ）の化学量論組成比に秤量し、エタノールで湿式混合した後、空气中で $850^\circ\text{C}$ 、12時間焼成した。次に、焼成原料を粉碎して、市販のゴム風船に詰め、これに $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて、径5mm、長さ50mm程度の丸棒状に成形するいわゆるラバープレス法により成形した後、酸素中 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ で12時間焼結し、これを $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の組成の焼結原料棒4とした。溶媒は $\text{Sr}/(\text{La}+\text{Sr})$ 比が $0.075\sim 0.10$ で、 $55\sim 80\text{mol}\%$   $\text{CuO}$ の組成に秤量し、 $\text{CuO}$ が $78\text{mol}\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が $21.8\text{mol}\%$ 、及び $\text{Sr}$ が $0.02\text{mol}\%$ の組成にしたものを焼結原料棒4と同様の方法で作製した。

【0022】単結晶育成には、2個の1.5kWのハロ\*

育成 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の化学組成と格子定数

	分析値 (重量パーセント)						格子定数 (Å)	
	La	Sr	Cu	O	合計		a	c
分析値	65.5(2)	3.14(7)	15.67(7)	15.8(2)	100.11	測定値	3.793(3)	13.19(2)
計算値 ( $x=0.15$ )	64.82	3.32	16.03	15.83	100.00	焼結棒 ( $x=0.15$ )	3.790(3)	13.21(3)

表2にみられるように、育成結晶の組成は、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ であり、 $\text{La}$ の量は原料棒より多く、また $\text{Sr}$ と $\text{Cu}$ の量は結晶中には原料棒より少なかった。

【0026】次に、得られた単結晶の超伝導性について評価した結果についてのべる。育成結晶の電気抵抗測定

\*ゲンランプを赤外線ランプ2とした図2に示す双楕円型赤外線集中加熱炉を使用した。育成条件は、育成速度を $1.0\text{mm}/\text{h}$ とし、さらに $\text{CuO}$ （酸化銅）の蒸発を防ぐため、育成雰囲気をガス圧 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ （ $0.2\text{MPa}$ ）の純粋な加圧酸素中で育成した。また、融液を細くし結晶の核の生成を小数にし核を少なくするため、ネッキング育成により種結晶を育成し、a軸方向に結晶育成を行った。

【0023】生成結晶の外観写真を図3に示す。図3から明らかなように、直径6mmで長さ40mm大の黒色の単結晶であり、金属光沢を示す丸棒状のものが得られた。また、育成結晶表面上に成長方向にファセットが観察されている。図5にファセットの背面ラウエ写真を示す。育成結晶をX線背面ラウエ法で評価した所、図5にみられるように、シャープな斑点がみられ、単結晶であることが確認された。育成結晶表面にみられたファセットは（001）面であることも確認されている。

【0024】その他、中性子散乱実験によるモザイク構造の分布測定結果は、 $0.2$ 度以下であり、良質の単結晶であることを示した。また、育成結晶をEPMAで直径方向及び成長方向の組成分析を行ったところ、組成はほとんど変わらず均一であった。EPMAを用いての定量分析結果と粉末X線回折法による格子定数の測定結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

結果を図4に示す。図4にみられるように、臨界温度 $T_c$ （超伝導転移の開始温度 $T_c$ という）が $37\text{K}$ 位で、完全に電気抵抗が0オームとなる温度 $\Delta T_c$ （ $\Delta T_c$ という）は $30\text{K}$ であり、超伝導性を示した。また、育成結晶のa軸及びc軸方向の電気抵抗の温度変化特性を図6に示す。図6から明らかなように、

a軸方向(Cu-O面)の電気抵抗がc軸方向のそれと比較して数百倍も小さく、温度変化と共に金属的挙動を示している。しかしながら、c軸方向の抵抗の温度変化は200 K付近までは金属的であるが、それ以下の温度では半導体的挙動を示している。また、200 K付近の挙動はテトラオールソ転移に対応しているのではないかとと思われる。このように育成結晶は大きな異方性を示す\*

	T <sub>c</sub>	ΔT <sub>c</sub>
育成結晶(a)	31.5 K	18.0 K
育成結晶(b)	35.0 K	23.5 K

図7にみられるように、いずれも良好な超伝導性を示すが、育成結晶(b)の方が、開始温度T<sub>c</sub>、ΔT<sub>c</sub>共に高くなり、アニール効果が認められた。

【0028】[実施例3] 初めにNd-Ce-Cu-O系の単結晶を合成する上に不可欠なNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-CuO系の2つの状態図について調べた。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>及びCuOの粉末の夫々を、所定の組成になるように秤量し、約30分間乳鉢で混合し、850℃で24時間焼成した。焼成した試料は、示差熱天秤TG-DTAによって高温における相変化を調べた。測定条件は、加熱及び冷却を速度5℃/minで行い、標準試料としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用い、雰囲気は0.1MPa酸素中で行った。また、焼成した試料は、直径8mmの丸棒状にして100MPaで静水圧プレスをした後、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CuO=1:1の試料は1200℃で、それ以外の組成の試料は1000℃で焼結した。熔融試験には、1.5kWハロゲンランプを加熱光源とした図1に示す単槽円赤外線集中加熱炉を用い、前述のSCFZ法により種々の組成の試料を熔融固化した。

【0029】このSCFZ法によって得られた試料は、EPMAにより観察し、かつ組成分析を行った。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO=1/1の組成の試料をTG-DTAで分析した結果、昇温時に1050℃と1270℃に吸熱ピークが現れた。また、この熔融した試料を粉末X線回折法で調べたところ、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の他にNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も認められた。そして、60mol%CuOの焼結体をSCFZ法により熔融・固化し、EPMAにより観察したところ、初晶部にNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、そして、先端部にCuOとCu<sub>2</sub>Oが夫々多く存在していた。このことから、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>は1270℃以上で、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Liquidに分解熔融し、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の共晶点は1050℃であることが判った。

【0030】次に、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>と平衡共存する液相組成を決定するために、CuO rich組成の試料についてTG-DTAを行ったところ、79mol%CuO以上の試料から融液が固化する温度が下がり始め、91mol%CuOの時、最も共晶点に近付いた。そして、85mol%CuOの試料をSCFZ法により熔融・固化してEPMAにより観察したところ、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\*ことが明らかになった。

【0027】[実施例2] 実施例1と同様な方法で得られた育成結晶(a)及びこの育成結晶(a)を酸素中で500℃、50時間アニールして得られた育成結晶(b)とについて、マイスナー効果の測定を行った。その結果を図7及びそのまとめを下記に示す。

は生成せず、初晶はNd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>であった。つまり、79~91mol%CuOの時にNd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>と融液が平衡にある液相線が存在することが判った。また、CuO rich組成にしたところ、昇温時は二つの吸熱ピークであったが、熔融後の降温時には三つの発熱ピークになっていた。この三つピークのうち高温側の二つは昇温時の吸熱ピークにそれぞれ対応していたが、1000℃付近の第三のピークに対応するものがない。さらに、このピークは、溶媒であるCuOが増えれば増えるほどその強度が大きくなることから、試料が融解する時にはCuOが分解することによって生成するCu<sub>2</sub>Oによるものではないかと思われる。これらのことから導かれたNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系の状態図を図8に示す。

【0031】次に、(92.5%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7.5%CeO<sub>2</sub>)/CuO=30/70と15/85の2つの焼結体をSCFZ法により熔融・固化した部分をEPMAにより観察した。70mol%CuOの試料は初晶として、Nd<sub>2</sub>-xCe<sub>x</sub>O<sub>3+y</sub>の固溶体が析出した。また、85mol%CuOの試料の場合には、固溶体の析出はなく、Nd<sub>1.888</sub>Ce<sub>0.112</sub>CuO<sub>4-y</sub>の相が最初に析出した。また、TG-DTAの結果より、共晶点には変化がなかったが、包晶点は1315℃となり、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系よりも45℃程度高くなった。そして、Nd<sub>1.888</sub>Ce<sub>0.112</sub>CuO<sub>4-y</sub>と融液が平衡にある液相線の組成範囲が、78mol%CuOから91mol%CuOと、多少広がったことが判った。また、Ce添加の試料においても、1000℃付近にCu<sub>2</sub>Oが固化する時の発熱ピークが見られた。以上の結果から、図9にNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-CuO系の状態図を、Nd<sub>2</sub>-xCe<sub>x</sub>O<sub>3+y</sub>-CuO系の疑似二成分系で表した。

【0032】この図9は、TSFZ法により、79~91mol%CuOの溶媒を用いることにより、Nd<sub>2</sub>-xCe<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶の育成が可能であることを示している。以下、Ce=0.15としたNd<sub>2</sub>-xCe<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶の育成をTSFZ法により行った結果を示す。実施例1と同様な装置で、Nd<sub>2</sub>-xCe<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の化学量論組成比の割合に、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>及びCuOの夫々の酸化物粉末を秤量し、混合して850℃、24時間焼成した後、実施例1と同様に



ラバープレス法で径6mm、長さ50mm程度の丸棒状に成形した後、酸素中1100~1200℃で12時間焼結したものを焼結原料棒4とした。次に、溶媒は80mol%CuOの組成に秤量した後、焼結原料棒4と同様の方法で合成した。

【0033】単結晶育成には、実施例1と同様の双楕円赤外線集中加熱炉を使用した。育成条件は、育成速度を0.5~3.0mm/h、育成雰囲気を純粋な酸素ガス圧0.1~0.25MPaで行った。また、ネッキング育成により種結晶を育成し、a軸方向に結晶育成を行った。その結果、育成されたNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶には、大量のNd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の固溶体を含み、脆弱であった。図10に85mol%CuOを用いて育成した場合のNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の育成単結晶の構造写真を示す。育成結晶は5mm直径50mm長さの金属光沢のない黒色で、c-平面に沿って平行なへき開面を有していた。

【0034】単結晶は微量の亜粒界組織及びCuOを幾らか含んでいたが、約2×3×5mm<sup>3</sup>の単結晶が得られた。この結晶の組成は、EPMAによる定量分析の結果、組成はNd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>と決定され、それは供給のNd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>よりCeが僅かながら少なかった。CuOの沈殿が、溶融帯の組成変化の結果として起り、よりCu rich側の組成に変わったものである。従って、溶液の最適な組成は、80~85mol%CuOであることが判る。

【0035】次に、育成結晶の磁性の評価を行った。育成されたNd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶からはマイスナー効果は得られなかった。還元状態でアニールされたNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶は超伝導体となり、また、脱酸素圏内でTSFZ法で育成されたNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶はTcが10K以下の超伝導性を持つことが報告されているが、本試験による単結晶は、CuOの蒸発を防ぐために酸素圏内で育成されたので、超伝導性とはならなかった。以上の結果を勘案して、得られたNd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶を気体窒素中で900℃、70時間アニールしたのち、マイスナー効果を調べた。その結果を図11に示す。図11はNd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>のアニール結晶の磁性化の温度依存性を示す特性図である。図11が示すように、Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>のアニール結晶のTcは19Kであり、その温度は先に報告されたNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶よりも低かった。その温度降下は、育成された結晶中のCuOの沈殿及びアニール条件に原因があるものと思われる。

【0036】以上の説明から、本発明による製造条件によって、超伝導性を示すLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>及びNd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>は、単結晶の大型育成が可能であることを示したが、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>、BiSrCaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>、Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>

等についても、同様の製造条件で超伝導性単結晶が得られる。

【0037】さらに、本発明による超伝導酸化物の単結晶は、結晶が正方晶系であり、かつ結晶の成長方向がa軸であることが特徴であるが、これによって、c軸方向に電流を流すことによって半導体的挙動をする特性が発現されたので、極低温系におけるスイッチング素子等への展開が期待できる。

【0038】

10 【発明の効果】以上のように本発明によれば、超伝導酸化物の超伝導性を解明できるような良質で、大型の単結晶であり、本発明により、超伝導酸化物の磁気的及び電気的性質の異方性等の物性が厳密に測定でき、異方性の情報からその超伝導性を解明し超伝導発現の機構の研究に寄与し得る大きな効果がある。さらに、本発明による超伝導酸化物の単結晶は、結晶が正方晶系であり、かつ結晶の成長方向がa軸であることから上述の異方性が確実に同定されているので、これによって、c軸方向に電流を流せば、半導体的挙動をする特性が発現されているので、例えば極低温系におけるスイッチング素子等への展開が期待できるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の単結晶を製造する単楕円型の赤外線集中加熱炉の説明図である。

【図2】本発明の単結晶を製造する双楕円型の赤外線集中加熱炉の説明図である。

【図3】本発明の実施例1における育成単結晶の構造写真図である。

30 【図4】育成結晶の超伝導性を示す電気抵抗-温度特性図である。

【図5】ファセットの背面ラウエ結晶写真図である。

【図6】育成結晶のa軸及びc軸方向の電気抵抗の温度変化特性を示す特性図である。

【図7】実施例2の単結晶のマイスナー効果を示す特性図である。

【図8】Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系の状態図である。

【図9】Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-CuO系の状態図を、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-CuO系の疑似二成分系で表した状態図である。

40 【図10】実施例3の単結晶の育成単結晶の構造写真図である。

【図11】実施例3の単結晶のマイスナー効果を示す線図である。

【図12】分解溶融化合物ABの模式状態図及びTSFZ法の原理説明図である。

【図13】空気中のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO系の状態図である。

【図14】LaO<sub>1-x</sub>-CuO系状態図である。

【符号の説明】

1 単楕円回転面鏡

7 下部回転

軸

1a 双槽円回転面鏡

管

2 赤外線ランプ

3 溶媒

ーン

8 透明石英

9 レンズ

10 スクリ

\*

\* 4 焼結原料棒

ガス入口

5 上部回転軸

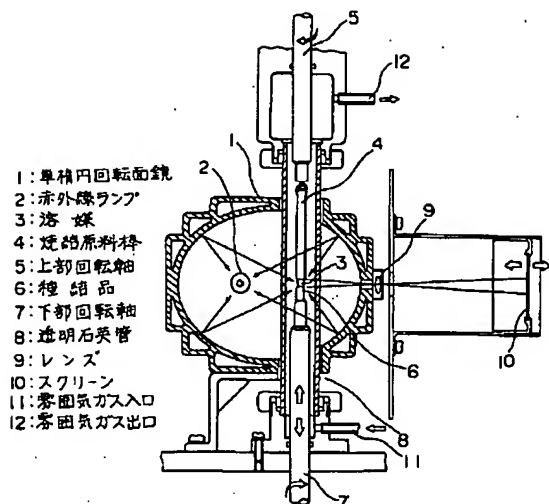
ガス出口

6 種結晶

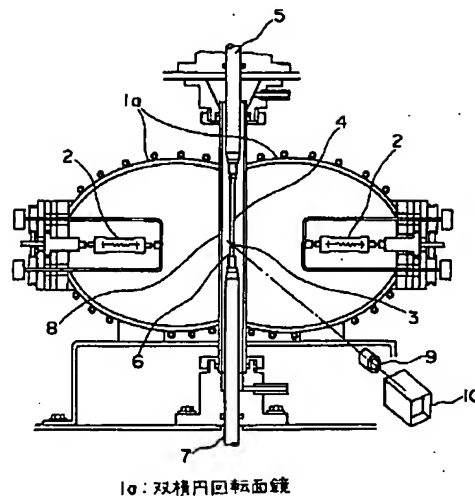
11 雰囲気

12 雰囲気

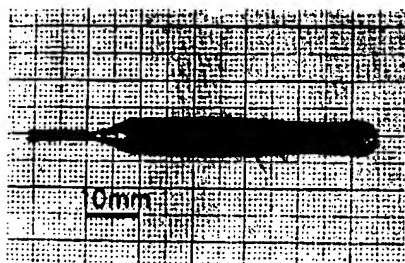
【図1】



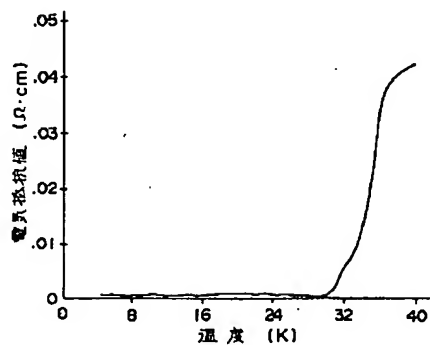
【図2】



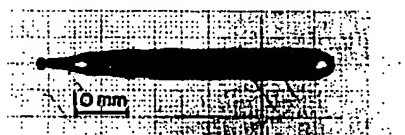
【図3】



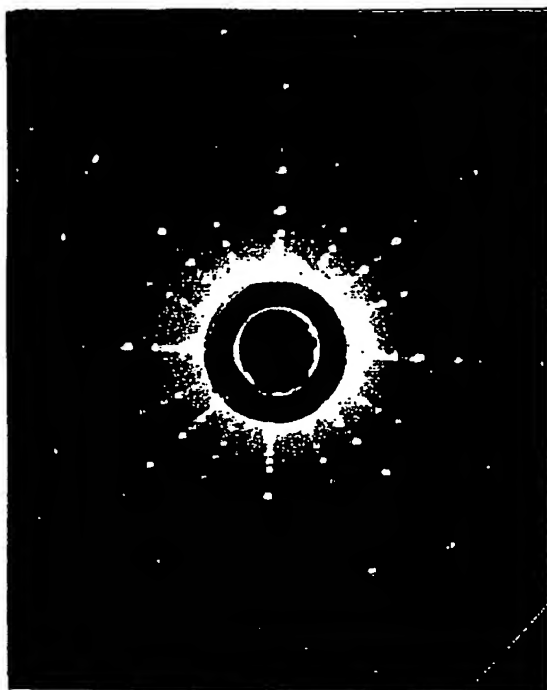
【図4】



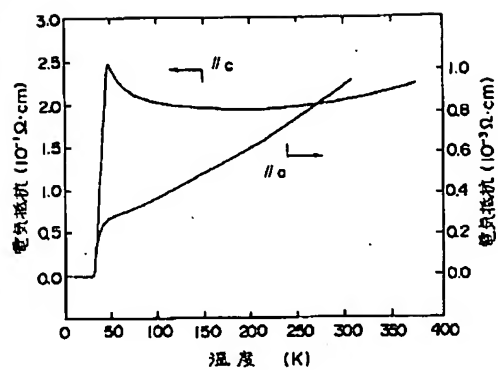
【図10】



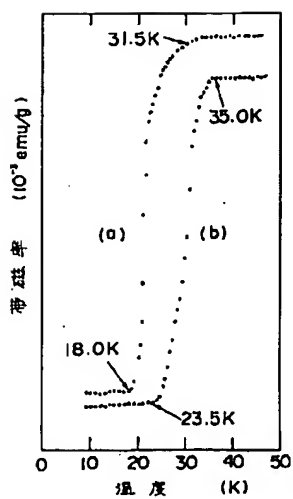
【図5】



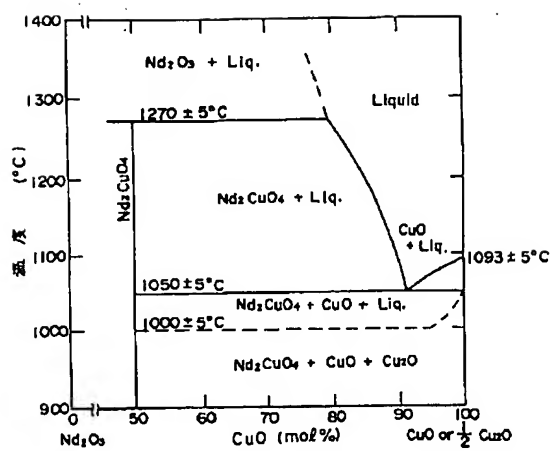
【図6】



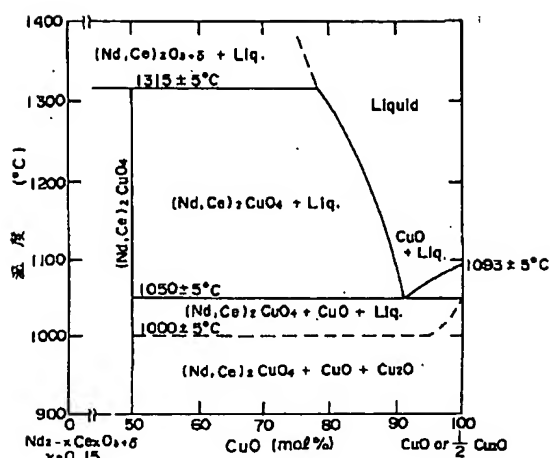
【図7】



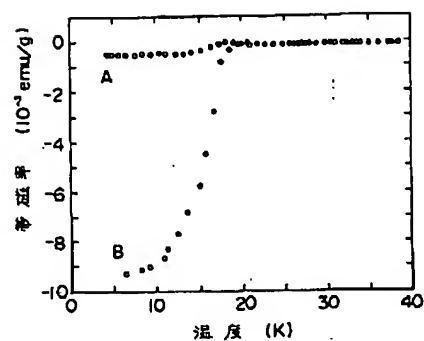
【図8】



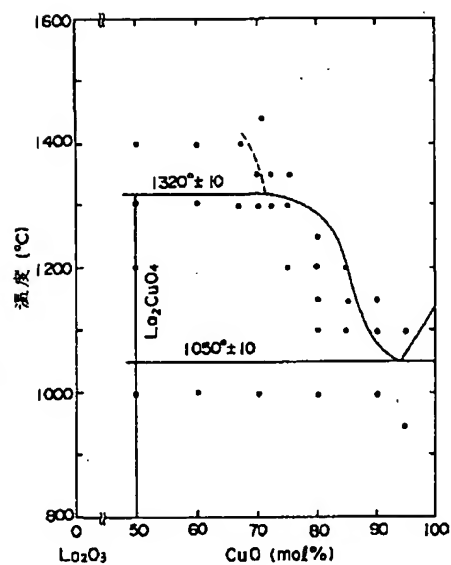
【圖9】



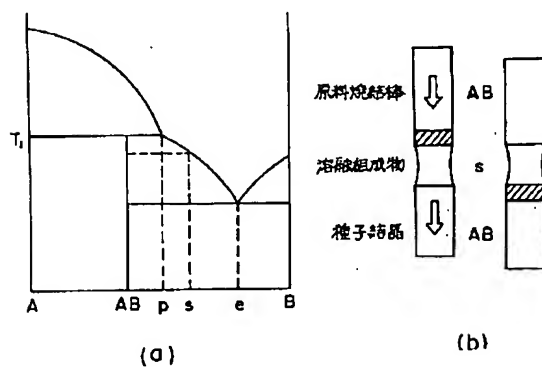
【圖11】



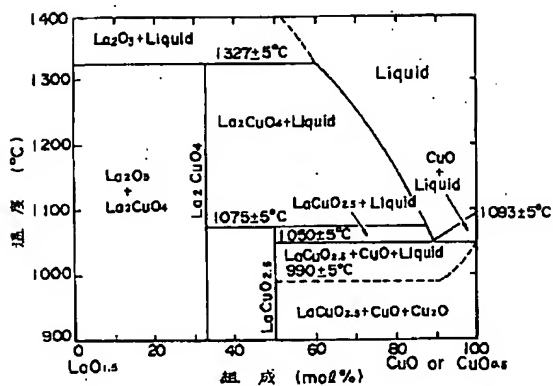
【圖13】



【圖12】



【圖14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 B 12/00  
13/00

識別記号

Z A A  
5 6 5 D

片内整理番号

F I

技術表示箇所